

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyoshi TSUCHIYA et al

SERIAL NO: NEW APPLICATION

FILED: HEREWITH

FOR: WATER-ABSORBING COMPOSITES, PREPARATION PROCESSES THEREOF AND WATER-ABSORBING ARTICLES

GAU:

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of international PCT application no. PCT/JP99/06176, filed November 6, 1999, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	10/330283 ✓	NOVEMBER 6, 1998
JAPAN	11/35247 ✓	FEBRUARY 15, 1999
WIPO	WO 00/27624 ✓	MAY 18, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☒ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

William E. Beaumont  
Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

J1036 U.S. PTO  
09/848439  
05/04/01

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

J1036 U.S. PTO  
09/848439

WO00/27624

2000年5月18日(18.05.00)

(51) 国際特許分類7

B32B 5/16, B01J 20/26, A61F 13/53,  
A61L 15/24, C08F 2/00, 4/40

A1

(11) 国際公開番号 #5

(43) 国際公開日

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/06176

(22) 国際出願日

1999年11月5日(05.11.99)

(30) 優先権データ

特願平10/330283

1998年11月6日(06.11.98)

特願平11/35247

1999年2月15日(15.02.99)

JP

JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

三菱化学株式会社

(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP]

〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

土屋裕義(TSUCHIYA, Hiroyoshi)[JP/JP]

加藤浩二(KATO, Kouji)[JP/JP]

伊藤喜一(ITO, Kiichi)[JP/JP]

〒510-8530 三重県四日市市東邦町1番地

三菱化学株式会社 四日市事業所内 Mie, (JP)

(74) 代理人

釜田淳爾, 外(KAMATA, Junji et al.)

〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号

KRFビル5階 Tokyo, (JP)

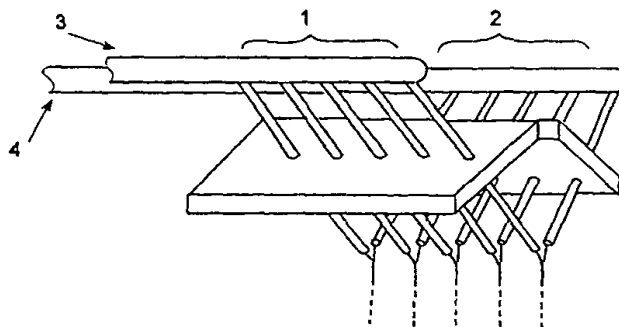
(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: WATER ABSORBING COMPOSITE, METHOD FOR PREPARATION THEREOF AND WATER ABSORBING ARTICLE

(54)発明の名称 吸水性複合体、その製造方法および吸水性物品



## (57) Abstract

A water absorbing composite comprising a fibrous substrate and, immobilized thereon, water absorbing polymer particles, characterized in that at least a part of the polymer particles are primary particles having an average particle diameter of 50 to 1000  $\mu\text{m}$ , 30 wt % or more of the primary particles form particles agglomerated by the mutual adhesive binding among themselves with almost maintaining their original particle shapes, the agglomerated particles having a shape satisfying the following requirements, and a part of the primary particles constituting the agglomerated particles are not bound to the fibrous substrate. The present water absorbing composite, wherein most part of a high water-absorbent polymer is immobilized on a fibrous substrate with high stability, has excellent absorptivity for water and exhibits a high absorption speed, and further is excellent in the immobility of swollen gels formed by absorption of water. Average particle diameter (D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu\text{m}$ , angle of deviation ( $\theta$ ) by deviation, angle analysis  $10 \leq \theta \leq 25.5$  Hz/20 Hz intensity ratio (k) in frequency analysis  $0.6 \leq k \leq 0.9$ . The ratio of the longest diameter (L) to the shortest diameter (l)  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$ .

(57)要約

繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水性複合体であって、該吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径50～1000 $\mu$ mの一次粒子から構成され、該一次粒子の30重量%以上がほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した、下記の条件を満たす形状を有する凝集粒状体を構成しており、且つ該凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性複合体を開示する。この吸水性複合体は、吸水性に優れ、吸水速度が速く、高吸水性ポリマーの大部分が繊維質基材上に安定性良く固定されており、しかも、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている。

平均粒子径(D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu m$

偏角解析による偏角( $\theta$ )  $10 \leq \theta \leq 25$

周波数解析の5Hz/20Hz強度比(k)  $0.6 \leq k \leq 0.9$

凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$

PCTに基づいて公開される国際出願のパムフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	EES	スペイン	LI	リトニッシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴァキア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GDE	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	US	米国
CI	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 吸水性複合体、その製造方法および吸水性物品

## 技術分野

本発明は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が凝集粒状体として固定化された吸水性複合体及びその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子からなる凝集粒状体が安定性良く固定化され、吸水性が良好で吸水速度が速いうえに、吸水後の膨潤ゲルの固定性にも優れている吸水性複合体及びその製造方法に関するものである。さらに本発明は、このような特徴を有する吸水性複合体を利用した吸水性物品にも関する。

## 背景技術

紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は吸水性が高いために、従来から保水剤として生理用ナプキン、紙おむつ等を始めとする各種の衛生用品及び農業用資材等に使用されてきた。しかし、これらの吸水性材料はその吸水量が自重の10～50倍程度に過ぎない。このため、多量の水を吸水又は保持させるためには多量の材料が必要とされ、著しく嵩高になるという問題があった。また、吸水した材料を加圧すると、簡単に水分を放出してしまう等の欠点もあった。

この種の吸水材料の上記欠点を改善することを目的として、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。例えば、澱粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性ポリマーの架橋物（特公昭43-23462号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）等が提案されている。

これらの吸水性ポリマーの吸水性能はかなり高いレベルに達しているが、その殆どが粉末状であるために、例えば、生理用ナプキン、紙おむつ等の衛生材料として使用するためにはティッシュ、不織布、綿等の基材上に吸水性ポリマー粉末を均一に分散させる必要がある。しかし、公知の方法で分散させた吸水性ポリマ

ー粉末は、繊維質基材上に安定性良く固定することが困難であり、均一に分散させた後でも一部局所に集合化することが多く、また、吸水後の膨潤ゲルも安定性良く繊維質基材上に固定されずに繊維質基材から容易に移動してしまうという欠点があった。

更に、上記の様な粉末状のポリマーを繊維質基材に均一に分散させて吸収体を得る方法では、繊維質基材上からポリマー粉末が漏れやすいばかりか、粉末の取り扱いに伴う煩雑さ、並びに、均一な分散を効率良く行う上でのプロセス上の問題等により、コストも極めて割高にならざるを得なかった。

これらの問題を解決する方法として、例えばバインダーによりポリマー粉末を繊維質基材上に固定する方法、或いはポリアクリル酸金属塩水溶液を基材上にコーティングした後、加熱乾燥工程で架橋を導入する方法等が知られているが、前者はバインダーを用いることによる工程の煩雑さ、後者は吸水性能が十分に発現し難い等の欠点がある。

また、成形した繊維質基体にアクリル酸系モノマー水溶液を予め決めた模様状に施した複合体を製造し、これに電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線を照射することにより、アクリル酸系モノマーを水膨潤性ポリマーに転化させて吸水性複合体を製造する方法が報告されている（特公平3-67712号公報）。この方法によれば、上記の粉体を取り扱う上での均一な分散化及び繊維質基材上への安定した固定化の点ではかなりの改良が見られるものの、アクリル酸系モノマーを吸水性ポリマーに転化するに当たって、電磁放射線又は微粒子性イオン化放射線を使用するために、吸水性ポリマーの自己架橋化反応が極めて進みやすく、その結果、吸水体としての性能、特に吸水能が著しく小さくなり、通常、前記粉末状高吸水性ポリマーを使用した場合に比較して吸水能が半分以下となってしまうという欠点がある。特に、重合性に富むアクリル酸系モノマー水溶液を繊維質基材自体が吸収してしまうため、重合後の複合体は板状の極めて硬いものとなり、実用上の使用に当たって板状物質を破砕して用いなければならなくなる。また、吸水性ポリマーが膨潤する際に繊維質基材の膨潤阻害効果等が生じて、吸収能、特

に吸水能が著しく小さくなってしまう。

更に、繊維質基材と吸水性ポリマーからなり、その吸水性ポリマーの一部が基材を略球状に包み込み、かつ不連続に付着した吸収物品が提案されている（特公平5-58030号公報）。この吸収物品は上記従来品よりも一部の吸水特性は改良されているが、吸水物品であるにも拘わらず繊維質基材として親水性繊維が不適当とされ、また吸水性ポリマーの吸水膨潤後の付着性が弱く脱落し易いという問題点がある。

本出願人は、アクリル酸系重合性モノマー水溶液をレドックス系開始剤で重合開始させた混合液からなる液滴を繊維質基材に担持させて重合させることによって、吸水性及び吸水速度に優れ、高吸水性ポリマー粒子が繊維質基材上に安定性良く固定化された吸水性複合体を製造しうることを見出した（特開平9-67403号公報）。しかし、製品用途によっては、この吸収性複合体よりもさらに一段と高性能な吸収材料が求められている。

そこで本発明は、前記従来技術の欠点を改良し、吸水性に優れ、吸水速度が速く、高吸水性ポリマーの大部分が繊維質基材上に安定性良く固定されており、しかも、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている吸水性複合体及びその製造方法を提供することを目的とした。また本発明は、このような性質を有する吸水性複合体を利用した実用性の高い吸水性物品を提供することも目的とした。

#### 発明の開示

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下に記載する本発明によれば所期の効果を得ることができることを見出した。

本発明は、繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水性複合体であって、該吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径50～1000 $\mu$ mの一次粒子から構成され、該一次粒子の30重量%以上がほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した、下記の条件を満たす形状を有する凝集粒状体を構成しており、且つ該凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着し

ていないことを特徴とする吸水性複合体を提供する。

平均粒子径(D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu\text{m}$

偏角解析による偏角( $\theta$ )  $10 \leq \theta \leq 25$

周波数解析の5 Hz / 20 Hz 強度比(k)  $0.6 \leq k \leq 0.9$

凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$

また本発明は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレッドックス系重合開始剤とを混合することにより重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化することを特徴とする吸水性複合体の製造方法を提供する。

さらに本発明は、繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水材を、該吸水性ポリマー粒子が該繊維質基材を通して水性液体を吸収するように構成した吸水性物品であって、前記吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径50～1000  $\mu\text{m}$ の一次粒子から構成され、該一次粒子の30重量%以上がほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した、下記の条件を満たす形状を有する凝集粒状体を構成しており、且つ該凝集粒状体の構成粒子の一部は前記繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性物品を提供する。

平均粒子径(D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu\text{m}$

偏角解析による偏角( $\theta$ )  $10 \leq \theta \leq 25$

周波数解析の5 Hz / 20 Hz 強度比(k)  $0.6 \leq k \leq 0.9$

凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$

さらにまた本発明は、繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水材を、該吸水性ポリマー粒子が該繊維質基材を通して水性液体を吸収するように構成した吸水性物品であって、前記吸水性ポリマー粒子の固定化は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレッドックス系重合開始剤とを混合す

ることにより重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化することにより行うことを特徴とする吸水性物品も提供する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の製造方法における混合工程を実施するために用いるノズル構造の一例を示す概略図である。図中、1 は第 1 液用ノズル、2 は第 2 液用ノズル、3 は溶液 A、4 は溶液 B を示す。

図 2 ～ 4 は、実施例 1 で製造した吸水性複合体 A の光学顕微鏡写真である。

図 5 は、比較例 1 で製造した吸水性複合体 J の光学顕微鏡写真である。

図 6 は、比較例 4 で製造した吸水性複合体 N の光学顕微鏡写真である。

図 7 は、実施例 10 で製造した吸水性物品の構造を示す断面図である。図中、11 は不織布、12 は紙、13 はフラッフパルプ、14 は繊維質基材、15 は吸水性ポリマー粒子、16 はポリエチレンフィルムを示す。

#### 発明の詳細な説明

以下において、本発明の吸水性複合体、吸水性複合体の製造方法、および吸水性物品について好ましい態様を参照しながら詳細に説明する。

#### 吸水性複合体

本発明の吸水性複合体は、繊維質基材（以下「基材」と略することもある）に吸水性ポリマー粒子が固定化されたものである。吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径  $50 \sim 1000 \mu\text{m}$  の一次粒子から構成されている。一次粒子の平均粒子径は  $100 \sim 900 \mu\text{m}$  が好ましく、 $200 \sim 800 \mu\text{m}$  がより好ましい。なお、本明細書において「 $\sim$ 」は、その前後に記載される数値を最小値および最大値として含む範囲を示すものである。



一次粒子の30重量%以上は、ほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着して凝集粒状体を形成している。凝集粒状体を構成する一次粒子は50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。凝集粒状体を構成する一次粒子の一部は、繊維質基材に付着していない。すなわち、凝集粒状体は、繊維質基材に直接付着している一次粒子と、繊維質基材にまったく付着していない一次粒子からなる。このような凝集粒状体は比表面積が大きいので吸水速度が大きく、かつ凝集粒状体を構成する一次粒子の一部でしか繊維質基材に結着していないので、吸水して膨潤するに際し繊維質基材から受ける拘束が小さく、吸水能に優れている。また、凝集粒状体を構成する一次粒子同士の接合面は一体化しているので、吸水前は勿論のこと吸水後においても、凝集粒状体が一次粒子に崩壊して繊維質基材から脱落することが少ない。

また、凝集粒状体は、平均粒子径(D)、偏角解析による偏角( $\theta$ )、周波数解析の5Hz/20Hz強度比(k)、凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比が、上で規定される特定の範囲内にある。凝集粒状体の平均粒子径(D)は、100~3000 $\mu\text{m}$ であり、200~2000 $\mu\text{m}$ が好ましく、250~2000 $\mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径が100 $\mu\text{m}$ より小さいと吸水性能が十分に発現しない。また、平均粒子径が3000 $\mu\text{m}$ より大きいと繊維質基材との接着力が弱くなる。

偏角解析による偏角( $\theta$ )は、10~25であり、12~24が好ましく、14~22がより好ましい。周波数解析の5Hz/20Hz強度比(k)は0.6~0.9であり、0.65~0.85が好ましく、0.65~0.80がより好ましい。凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比は1.2~15.0であり、1.5~10.0が好ましく、1.5~8.0がより好ましい。これらの平均粒子径(D)、偏角解析による偏角( $\theta$ )、周波数解析の5Hz/20Hz強度比(k)、凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比については、後述する試験例に記載される方法により求めることができる。

本発明の吸水性複合体は、一次粒子が真球状であるポリマー粒子が互いに結着

し二次粒子がおどろ状をなしているため角張ったところがなくソフト感を保持できるという特徴を有する。本発明と同様に繊維質基材に吸水性ポリマーが固定化された吸水性複合体として、特開平 9-67403 号公報に記載されるものが開発されていたが、該公報に記載される複合体中の吸水性樹脂は角張った不定形単粒子が繊維に付着しているものである。このため、皮膚への感触がざらざら乃至チクチクしておりソフト感に欠けるきらいがあるが、本発明の吸水性複合体は皮膚への感触を大幅に改善している。

吸水性ポリマー粒子は吸水性複合体中に通常  $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$  となるように含有させるが、 $100 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 、特に  $130 \sim 220 \text{ g/m}^2$  となるように含有させるのが好ましい。吸水性ポリマー粒子の含有量が少ないと、当然のことながら吸水能が小さくなる。また、含有量が多過ぎることは不経済であり、かつ繊維質基材と結着する一次粒子の比率が減少して基材との結着力が弱くなる。

本発明の吸水性複合体の製造方法は特に制限されない。いかなる方法により製造したものであっても、請求の範囲に記載される条件を満たすものである限り、本発明の範囲内に包含される。また、本発明の吸水性複合体を構成する吸水性ポリマー粒子や繊維質基材の材質等も特に制限されない。したがって、従来から公知の吸水性ポリマーや繊維質基材を用いることができる。また、複数種を組み合わせ使用してもよい。吸水性ポリマーや繊維質基材の具体例については後述する。本発明の吸水性複合体は、繊維質基材の片面にだけ吸水性ポリマーが固定化されていてもよいし、両面に吸水性ポリマーが固定化されていてもよい。吸水性複合体の用途に応じて適宜決定しうる。例えば、繊維質基材への目付量の増加や表裏の機能分担のために、繊維質基材の両面に吸水性ポリマーを固定化することができる。

#### 吸水性複合体の製造方法

本発明の目的にかなう吸水性複合体は、本発明の製造方法によって簡便かつ安価に製造することができる。本発明の製造方法は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレドックス系重合開始剤とを混合することにより重合を開

始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化するものである。

#### 〈重合性モノマー〉

本発明で使用する重合性モノマーは、吸水性ポリマーを与えるものである限り、そしてレドックス系開始剤によってその重合が開始されるものである限り、その種類を問わない。このモノマーは、水溶液として使用されるところから、水溶性のものでなければならないが、吸水性ポリマーを与えるモノマーは一般に水溶性である。

このようなモノマーの代表例であって、しかも本発明で使用するのにも好ましいものは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩である。具体的には、アクリル酸またはその塩、メタクリル酸またはその塩等の不飽和モノカルボン酸またはその塩、或いはマレイン酸またはその塩、イタコン酸またはその塩等の不飽和ジカルボン酸またはその塩を例示することができ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

この中で好ましいのはアクリル酸またはその塩、およびメタクリル酸またはその塩であり、特に好ましいのはアクリル酸またはその塩である。

本発明における吸水性ポリマーを与える重合性モノマーとしては、上記の如く脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩が好ましいので、この重合性モノマーの水溶液としては脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする水溶液が好ましいものである。ここで、「脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする」とは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩が重合性モノマーの全量に対して50モル%以上、好ましくは80モル%以上含まれることを意味する。

脂肪族不飽和カルボン酸の塩としては、水溶性の塩、たとえば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩等が通常用いられる。また、その中和度は、目的に応じて適宜定められるが、アクリル酸の場合には、カルボキシル基

の20～90モル%がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されたものが好ましい。アクリル酸モノマーの部分中和度が20モル%未満であると、生成吸水性ポリマーの吸水能が著しく低下する傾向がある。

アクリル酸モノマーの中和には、アルカリ金属の水酸化物や重炭酸塩等または水酸化アンモニウム等が使用可能であるが、好ましいのはアルカリ金属水酸化物であり、その具体例としては水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが挙げられる。

また、本発明においては、前記の脂肪族不飽和カルボン酸以外にこれらと共重合可能な重合性モノマー、例えば、(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、または低水溶性モノマーではあるが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル類等も生成吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲の量で共重合させても差し支えない。本明細書中「(メタ)アクリル」という用語は、「アクリル」および「メタクリル」の何れをも意味するものとする。

なお、これらの重合性モノマーのうち吸水性ポリマーを与えるものは、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩に対する補助成分としてではなく、「吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液」の主要モノマーとして使用することもできる。

脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩、特にアクリル酸またはその塩は、それ自身で自己架橋ポリマーを形成することがあるが、架橋剤を併用して架橋構造を積極的に形成させることもできる。架橋剤を併用すると、一般に生成吸水性ポリマーの吸水性能が向上する。架橋剤としては、前記重合性モノマーと共重合可能なジビニル化合物、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート類等、ならびにカルボン酸と反応し得る2個以上の官能基を有する水溶性の化合物、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が好適に使用される。この中で特に好ましいのは、N,N'-

メチレンビス（メタ）アクリルアミドである。架橋剤の使用量は、モノマーの仕込み量に対して0.001～1重量%、好ましくは、0.01～0.5重量%である。

上述の脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分として含む重合性モノマー水溶液の重合性モノマーの濃度は、20重量%以上、好ましくは25重量%以上である。濃度が20重量%より少ないと適度な粘度を有する液滴の生成が難しく、ひいては重合後の吸水性ポリマーの吸水能が十分に得られないため好ましくない。上限は重合反応液の取り扱い上から80重量%程度とするのが良い。

#### 〈レドックス系重合開始剤〉

本発明で用いられる重合開始剤は、酸化性を示すラジカル発生剤と還元剤とを組み合わせるレドックス系をなすものであり、ある程度の水溶性を示すものでなければならない。このような酸化剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩、トリーブチルハイドロパーオキシドやクメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド類などの過酸化物、その他、第二セリウム塩、過マンガン酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩等が挙げられるが、この中でも過酸化水素が特に好ましい。これら酸化剤の使用量は、重合性モノマーに対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～2重量%である。

還元剤は、前記酸化剤とレドックス系を形成しうるものであり、具体的には亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、酢酸コバルト、硫酸銅、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩等を挙げることができる。中でも、L-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩が特に好ましい。これらの還元剤の使用量は、重合性モノマーに対して0.001～10重量%、好ましくは0.01～2重量%である。

#### 〈重合方法〉

本発明においては、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液、具体的には、脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする重合性モノマーの水

溶液にレドックス系重合開始剤を配して当該モノマーの重合を開始させ、反応開始後のモノマーおよび生成ポリマーを含む重合進行中の反応混合物を気相中で液滴となし、気相中及び／又は繊維質基材上でその液滴同士を結着させて凝集粒状体となし、凝集粒状体は繊維質基材上でその重合を完結させる。従って、気相中で形成した凝集粒状体は該繊維質基材上（場合により、凝集粒状体が担持された繊維質基材）に担持させた後、また、繊維質基材上の凝集粒状体はそのまま重合を完結させる。なお、本明細書中で「繊維質基材上」とは、成形された繊維質基材の面上、基材繊維上並びに基材を構成する繊維間の空隙内面上をも包含するものである。

このような重合方式においては、モノマー共存下にレドックス系が形成されると事実上直ちに重合が開始され、またレドックス系開始剤による重合が連鎖重合であることに相当して所定重合率に達するまでの時間、つまりモノマー含有水溶液の粘度が所定レベルとなるまでの時間が比較的短いことに充分配慮する必要がある、重合開始後のモノマー含有水溶液が所定粘度の液滴を形成し、凝集粒状体の生成及び基材への強固な付着を生ずるよう運転条件を選ぶ必要がある。

このような配慮の下で好ましい一つの方法は、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と還元剤の一方を含む重合性モノマー水溶液からなる第1液とレドックス系重合開始剤の他方および所望により重合性モノマーを含む水溶液からなる第2液を気相中で混合することにより重合を開始させることからなる。

具体的な手段としては、例えば、第1液および第2液をノズルから流出する液同士の交差角度が15度以上の角度で、しかも液柱状態で衝突するようにそれぞれ別個のノズルより噴出させる方法がある。このように両液に交差角度を持たせて互いに衝突させることにより、ノズルからの流出エネルギーの一部を混合に利用するのである。それぞれのノズルから流出する第1液と第2液の交差角度は、使用する重合性モノマーの性状、流量比等に応じ適宜選定する。例えば、液の線速度が大きければ交差角度は小さくすることができる。十分な混合の効果を得るには15度以上が必要であり、特に好ましい角度は20度以上である。第1液と

第2液の衝突後に液柱ができる条件であれば（詳細後記）、角度の上限は特に制限されないが、工業的装置としては120度以下、特に好ましくは100度以下である。

この方法では、それぞれのノズルから出る第1液と第2液の二つの液が合流して液柱が形成されるように液柱状態で衝突させることが必要である。このように液柱状態で衝突させることにより、設定した流量比で液体の混合が可能になり、重合反応が良好に行われる。第1液と第2液が粒子状になってから衝突させたのでは混合比率が設定した流量比と異なり、好ましい結果は得られにくい。また、ノズル先端間の距離は流体が液柱状態で衝突できる範囲内で自由に設定でき、ノズルの先端が接触していてもよい。ノズルの内径は、使用する重合性モノマーの性状、目的とする吸水性複合体の形状に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは0.15～2.0mm、更に好ましくは0.1～1.0mmの範囲である。

なお、この場合、第1液の温度は通常常温～約60℃、好ましくは常温～約40℃であり、また、第2液の温度も通常常温～約60℃、好ましくは、常温～約40℃である。

このように、ノズルから噴出されたそれぞれの水溶液は、液柱状態で衝突させて両液を合体させる。合体後は液柱を形成していて、その状態がある時間保持されるが、その後この液柱は解体して液滴となる。生成した液滴は気相中で或いは基材上に落下し、そこで凝集粒状体を形成する。

合体後に液柱を形成、保持する時間、液柱長さおよび液滴の大きさはノズル内径等の設定条件によって異なるが、一般に、保持時間は0.1～3秒、液柱長さは3～50mm、液滴の大きさは直径約5～3000μmである。液滴の重合が進行し、互いに結着して適当な凝集粒状体を形成するには、液滴の大きさが特に50～1000μmの範囲とするのが好ましい。

このような重合の開始および重合進行中の液滴の形成を行う場を与える気相のガスとしては、窒素、ヘリウム、炭酸ガス等の重合に不活性なものが好ましいが、空気でもよい。また、水蒸気のみの場合を含め、ガス中の湿度には特に制限はな

いが、あまり湿度が低いと重合が進行する前にモノマー水溶液中の水分が蒸発してモノマーが析出し、その結果、重合速度が著しく低下、あるいは重合が途中で停止する可能性がある。ガスの温度条件は、室温以上150℃以下、望ましくは100℃以下である。ガスの流れ方向は液柱および液滴の進行方向に関して向流、並流のどちらでも良いが、液滴の気相中滞留時間を長くする必要がある場合、すなわち重合性モノマーの重合率を上げ、ひいては液滴の粘度を高める必要がある場合には向流（反重力方向）の方がよい。

重合進行中の液滴は、気相中、あるいは繊維質基材上でほぼその形状を維持しつつ互いに衝突、結着して一体となり凝集粒状体を形成するが、繊維質基材上の凝集粒状体はそのまま、また気相中で形成した凝集粒状体は繊維質基材に担持させた後、該基材上で重合を完了させ、該凝集粒状体が該基材繊維の廻りを包囲するか該基材繊維に接して該繊維質基材に固定化する。該繊維質基材に固定化された凝集粒状体の構成粒子の少なくとも一部は、ほぼその粒子形状を維持しつつ互いに接合した凝集粒状体を構成しており、且つ凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着していない構造となっている。

重合進行中の液滴が気相中或いは基材上に接して凝集粒状体を形成する時点での重合率は、20～97%、好ましくは30～97%、さらに好ましくは50～95%であるように諸条件を設定する。この重合率が余り低い場合には、気相中で液滴同士が衝突しても凝集粒状体とはならず一体化して大粒子となったり、基材上に液滴が落下した時に液が基材上に広がったり或いは吸収ないし含浸されたりして凝集粒状体の形状で基材に付着させることが不可能になる。また、余り高い場合には、基材との接着力が発現せず、基材と吸水性ポリマーとの固定性が悪くなる。

重合率および凝集粒状体形成は、ノズルから流出する第1液と第2液との交差角度、ノズルの径、重合開始剤の種類および量、ノズルと基材との距離、気相の温度および湿度、ノズルの本数および配置、ノズルと基材との相対位置ないし距離により液同士の衝突確率を上げたり、気相中での重合進行度を調整してコント



ロールすることが可能である。2本の対向するノズルを使用する以外の方法も可能であって、そのような場合の例として2本のノズルの先端位置を揃えた結束式ノズル、一方のノズルが他方のノズルに内挿されている二重式ノズル等が挙げられる。

ノズルから噴出させたそれぞれの液の成分は液柱状態で衝突混合した後に液滴を形成し、液滴は基材に落下する間或いは基材上で重合が進行して凝集粒状体となり、基材上において重合の最終段階が進行する。

凝集粒状体に残存する未反応モノマーを反応させるために必要に応じて残存モノマーを処理してもよい。残存モノマーを処理する方法としては、1)モノマーの重合を進行させる方法、2)モノマーを他の誘導体へ導く方法、3)モノマーを除去する方法が挙げられる。

1)のモノマーの重合を進行させる方法としては、例えば凝集粒状体と基材との複合体をさらに加熱する方法、凝集粒状体にモノマーの重合を促進する触媒ないしは触媒成分を添加した後に加熱する方法、紫外線を照射する方法、電磁放射線または微粒子性イオン化放射線を照射する方法などが挙げられる。

凝集粒状体と基材との複合体をさらに加熱する方法は、凝集粒状体と基材との複合体を100～250℃で加熱処理し、凝集粒状体に残存するモノマーを重合させるものである。

凝集粒状体にモノマーの重合を促進する触媒ないしは触媒成分を添加する方法は、例えばレドックス系重合開始剤を用いて重合を行った場合には、ラジカル発生剤が残存していることが多いので凝集粒状体に還元剤溶液を付与すればよい。還元剤としては、レドックス系開始重合剤として用いる亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸等を用いればよく、通常はこれらを0.5～5重量%水溶液として凝集粒状体に付与する。還元剤の付与量は乾燥樹脂基準で0.1～2重量%でよい。還元剤溶液の付与は、噴霧器を用いてスプレーしたり、還元剤溶液中に浸漬するなど、任意の方法で行うことができる。還元剤を付与した凝集粒状体は次いで加熱して重合性モノマーを重合させる。加熱は例え

ば100から150℃で10～30分間程度行えばよい。この加熱により凝集粒状体の含水率は低下するが、もし含水率が高い場合にはさらに乾燥機で乾燥して製品の吸水性複合体とする。

凝集粒状体と基材との複合体に紫外線を照射する方法では、通常の紫外線ランプを用いればよく、照射強度、照射時間等は用いる繊維質基体の種類、残存モノマー含浸量等によって変化するが、一般的には紫外線ランプ10～200w/cm、好ましくは30～120w/cm、照射時間0.1秒～30分、ランプ-複合体間隔2～30cmである。また、この時の複合体中の水分量としては、一般的には重合体1重量部に対して0.01～40重量部、好ましくは0.1～1.0重量部が採用される。0.01重量部未満又は40重量部超過の水分量は、残存モノマーの低減化に著しい影響を及ぼすので好ましくない。紫外線を照射する時の雰囲気としては、真空下または窒素、アルゴン、ヘリウム等の無機ガス存在下、または空気中のいずれも使用できる。また照射温度は特に制限はなく、室温で充分その目的を達成することができる。用いる紫外線照射装置にも特に制限はなく、静置状態にて一定時間照射する方法、あるいはベルトコンベヤーにて連続的に照射する方法等、任意の方法を用いることができる。

凝集粒状体と基材との複合体に放射線を照射する方法には、加速電子やガンマ線の様な高エネルギー放射線が用いられる。照射されるべき線量は、複合体中の残存モノマー量や、水分量等により変化するが、一般的には0.01～100メガラド、好ましくは0.1～50メガラドである。100メガラド超過の線量では吸水量が極めて小さくなり、また0.01メガラド未満では本発明で目的とする吸水能や吸水速度が大きく、残存モノマーが特段に小さいものが得られ難い。また、この時の複合体中の水分量としては、一般的には繊維質基体1重量部に対して40重量部以下、好ましくは10重量部以下が採用される。40重量部超過の水分量では吸水速度改良効果が少なく、特に未重合モノマーの低減化に著しい影響を及ぼすので好ましくない。本発明で前記複合体に高エネルギー放射線を照射する時の雰囲気としては、真空下または窒素、アルゴン、ヘリウム等の無機ガ

ス存在下、または空気中のいずれも使用できる。好ましい雰囲気は空気であって、空気中で照射を行なうと吸水能や吸水速度の大きくかつ残存モノマーが特段に小さくなる。また、照射濃度には特に制限は無く室温で十分にその目的を達成することができる。

2) のモノマーを他の誘導体へ導く方法としては、例えばアミン、アンモニア等を加える方法、亜硫酸水素塩、亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩等の還元剤を加える方法が挙げられる。

3) のモノマーを除去する方法としては、例えば有機溶媒による抽出、留去する方法が挙げられる。有機溶媒により抽出する方法では、凝集粒状体と基材との複合体を、含水有機溶媒中に浸漬して、残存モノマーを抽出除去する。含水有機溶媒としてはエタノール、メタノール、アセトン等を用いることができ、その含水率は10～99重量%、特に30～60重量%であるのが好ましい。一般に含水率が高いほど残存モノマーの除去能が高いが、含水率の高い含水有機溶媒を用いると後続する乾燥工程でのエネルギー消費が多くなる。凝集粒状体と基材との複合体を含水有機溶媒に浸漬する時間は通常5～30分間程度で十分であり、凝集粒状体と基材との複合体を揺動させるなど残存モノマーの抽出を促進する手段を採用するのも好ましい。浸漬処理後は通常乾燥機で処理して乾燥する。

また、モノマーを留去する方法としては、凝集粒状体と基材との複合体を過熱水蒸気または水蒸気含有ガスで処理する。例えば110℃の飽和水蒸気を120～150℃に加熱して過熱水蒸気として凝集粒状体と基材との複合体に接触させることにより、凝集粒状体中の残存モノマーを低減させることができる。この方法では、凝集粒状体中の水が水蒸気となって蒸発する際に、残存モノマーも同時に気化して凝集粒状体から抜け出るものと考えられる。この方法によれば、残存モノマーの除去と製品の乾燥とを兼ねることができる。

また、吸水性能を向上させる目的で基材上の凝集粒状体の表面を架橋剤により架橋させることも可能である。一般に、粉末状の吸水性樹脂粒子の表面に架橋剤を付与した後、加熱して表面を架橋することにより樹脂粒子の特性を改良するこ

とは公知であり、表面に選択的に架橋構造が形成される結果、吸水して膨潤するに際し、膨潤を阻害せずにその形状を維持することができるものと考えられている。この工程ではまず凝集粒状体と基材との複合体の凝集粒状体に表面架橋剤の溶液を付与する。表面架橋剤としてはN, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールビス(メタ)アクリレート等の重合性モノマーと共重合し得る多官能化合物や、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等のカルボン酸基と反応し得る官能基を複数個有する化合物が用いられる。これらの表面架橋剤は、通常、凝集粒状体(乾燥基準)に対して0.1~1重量%、好ましくは0.2~0.5重量%となるように用いられる。なお、これらの表面架橋剤は、凝集粒状体表面全体に均一に付与されるように、水、エタノール、メタノールなどで希釈して0.1~1重量%、特に0.2~0.5重量%の溶液として用いるのが好ましい。架橋材溶液の付与は通常は噴霧器を用いて架橋剤溶液を凝集粒状体に噴霧したり、凝集粒状体と基材との複合体を反転させて樹脂粒子付着面が下面になるようにして移動させつつ、これに架橋剤溶液を収容した槽に下部が浸漬しているロールブラシで架橋剤溶液を塗布する方法により行うのが好ましい。なお、架橋剤溶液を過剰に付与した後、圧搾ロールで樹脂粒子がつぶれない程度に軽く圧搾したり、風を吹き付けたりして、余剰の架橋剤溶液を除去するようにしてもよい。この架橋剤溶液の付与は室温で行えばよい。架橋剤溶液を付与された凝集粒状体と基材との複合体は、次いで加熱して架橋反応を進行させ、凝集粒状体表面に選択的に架橋構造を形成させる。架橋反応の条件は用いる架橋剤により適宜選択すればよいが、通常は100℃以上の温度で10分間以上反応させる。

本発明の製造方法により製造した吸水性複合体は、吸水性に優れ、吸水速度が速く、高吸水性ポリマーの大部分が繊維質基材上に安定性良く固定されており、しかも、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている。本発明に関連する先行技術である特開平9-239912号公報には、水溶性エチレン性不飽和モノマー含浸吸水性ポリマー粒子を、繊維質基材上或いは基材中に配置した後、該吸水

性ポリマー粒子中のエチレン性不飽和モノマーを重合させることにより、前記繊維質基材上或いは基材中に吸水性ポリマー粒子を固定化させることを特徴とする吸水性複合体の製造方法が開示されている。この手法は予め重合が完了した吸水性樹脂ポリマー粒子を用いるため、繊維質基材の繊維との結着は凝集粒状体を構成する一次粒子表面と点接着となっている。一方本発明は重合が未完了なうちに繊維質基材の繊維と結着するため、繊維質基材の繊維は凝集粒状体を構成する一次粒子の一部の粒子中を貫入している。特開平 9-239912 号公報と本発明の吸水性複合体の吸水性樹脂を比較すると、接着機構から明らかなように本発明の吸水時の接着強度は大幅に改善されている。

#### 〈繊維質基材〉

上記の重合進行中の反応混合物の液滴ないしは凝集粒状体を付着させるべき繊維質基材としては、成形した繊維質基材が好ましい。ここでいう成形した繊維質基材とは、具体的には繊維をゆるく成形したパッド、カーディングまたはエア・レイニングしたウェブ、ティシュペーパー、木綿ガーゼのような織布、メリアス地または不織布であって、特定の形状を有するものである。成形した繊維質基材とは、その繊維質基材を用品の中に組み込むために、切断、接合、造形等が必要になることはあるが、ウェブ形成作業は更に施す必要がないものを意味する。

基材を構成する繊維は、それが吸水性物品用であるところから、木材パルプ、レーヨン、木綿、再生セルロースその他のセルロース系繊維のような親水性繊維が好ましく、また本発明の利益を最も良く享受するものであって、このような親水性繊維を主成分とするものが本発明における特に好ましい基材である。その他にも、ポリエステル系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも好ましく、また他の種類の非親水性の繊維、例えば、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビリニデン系、ポリアクリロニトリル系、ポリ尿素系、ポリウレタン系、ポリフルオロエチレン系、ポリシアン化ビニリデン系繊維を主成分とした繊維質基材を使用することも可能である。また、繊維質基材として比較的稠密な繊維質

基材も用いることができる。具体的には紙、木材、バックスキン、皮革等を挙げることができる。

#### 〈吸水性複合体の製造〉

吸水性複合体の実際の製造方法の一例を例示すると下記のとおりである。すなわち、前記繊維質基材のシートをベルトコンベアーで移送しつつ、上方から、重合性モノマー水溶液の重合が開始された重合進行中の反応混合物の液柱を落下させ、生成した液滴同士が気相中或いは繊維質基材シート上で結着して一体となった凝集粒状体を、該基材シート上に担持させてから所定時間を経過させ、重合を完了させる。生成した吸水性ポリマーは水分を含んでいるから、水分除去のため乾燥処理をして、吸水性複合体の原反を得る。これを所定の形、大きさに切断し、吸水性複合体として製品化される。

#### 〈吸水性複合体〉

このようにして得られた吸水性複合体は、吸水性ポリマーが凝集粒状体となり、凝集粒状体の少なくとも一部が、基材繊維の廻りを包囲するか基材繊維に接して繊維質基材に固定化され、かつ構成する一次粒子の一部の粒子中を貫通して基材上に担持されている。従って、吸水前はもとより、吸水してゲル状態となった後も該ポリマーが繊維質基材にしっかりと固定化されており、更には、凝集粒状体は凝集している構成一次粒子同士の接合面は一体化して接着界面がないため、吸水して膨潤した後も単粒子に戻りにくく吸収体としての形態保持性にすぐれている。このような本発明の特徴である吸水性ポリマーの吸水後の脱落が少ないことは、後述の吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度を示す担持率から明らかである。

また、吸水性ポリマーが凝集粒状体となり、その構成一次粒子の一部は基材繊維に付着していないため、該ポリマーが基材繊維から受ける拘束が小さいのでポリマーが吸水して膨潤する際に繊維から受ける膨潤阻害が低減でき吸水能の優れた吸水性複合体が得られるという特徴を有する。

本発明による吸水性複合体は、後記実施例（及び比較例）に記載の生理食塩水

吸水能及び吸収速度試験から明らかなように、吸水能および吸水速度の点においても満足すべき性能を有している。本発明によれば、吸水能は一般に20（倍）以上、通常は30（倍）以上であり、35（倍）以上もしばしばみられる。また、吸水速度は、一般に15g/5分以上、通常20g/5分以上であり、25g/5分以上もしばしばみられる。

更に、本発明による吸水性複合体は、残留未反応モノマーの量が少ないという点でも満足すべきものである。本発明によれば残留未反応モノマー濃度は、一般に500ppm以下、通常は300ppm以下であり、100ppm以下もしばしばみられる。

本発明の吸水性複合体は従来吸水性樹脂が用いられていた用途に用いることができる。「吸水性ポリマー」81～111頁（増田房義、共立出版、1987）、「高吸水性樹脂の開発動向とその用途展開」（大森英三、テクノフォーラム、1987）、田中健治、「工業材料」42巻4号18～25頁、1994、原田信幸、下村忠生、同26～30頁には吸水性樹脂の様々な用途が紹介されており、適宜用いることができる。例えば紙おむつ、生理用品、鮮度保持材、保湿剤、保冷剤、結露防止剤、土壌改良材等が挙げられる。

また更に特開昭63-267370号公報、特開昭63-10667号公報、特開昭63-295251号公報、特開昭270801号公報、特開昭63-294716号公報、特開昭64-64602号公報、特開平1-231940号公報、特開平1-243927号公報、特開平2-30522号公報、特開平2-153731号公報、特開平3-21385号公報、特開平4-133728号公報、特開平11-156118号公報等に提案されているシート状吸水性複合体の用途にも用いることができる。

#### 吸水性物品

本発明の吸水性物品は、繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水材（以下「吸水材」と略することがある）を、該吸水性ポリマー粒子が該繊維質基材を通して水性液体を吸収するように構成した吸水性物品であり、本発

明の上記吸水性複合体や、本発明の上記製造方法により製造された吸水性複合体を用いることを特徴とするものである。本明細書では、吸水性複合体のうち、繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化されたものを特に吸水材と呼ぶ。

本発明に係る吸水性物品は、繊維質基材と吸水性ポリマーとからなる吸水性ポリマーが繊維質基材の片面にだけ固定化された吸水材を主たる吸水性部品とし、これに吸水性物品に常用されているフラッフパルプ、紙、不織布、ポリオレフィンフィルムなどを適宜組合せて構成される。このとき、吸水材は繊維質基材側が吸水面となるように配置される。すなわち吸収されるべき水性液体は、吸水材の繊維質基材を通過して吸水性ポリマー粒子に到達する。このようにすることにより、吸収が速やかで、かつ圧力が加わっても吸収した水性液体を放出することの少ない吸水性物品が得られる。

吸水性物品、特にいわゆる紙おむつや生理用ナプキンなどには、使用時に身体への適応性を高めるため、フラッフパルプなど嵩高性を与える素材が用いられているが、本発明に係る吸水性物品も、フラッフパルプのような嵩高性を与える素材の層を含んでいるのが好ましい。フラッフパルプ層は吸水性ポリマー側に配置するのが好ましく、その目付量は $80 \sim 250 \text{ g/m}^2$ 、特に $100 \sim 220 \text{ g/m}^2$ であるのが好ましい。フラッフパルプ層を吸水材の両面に配置する場合には、繊維質基材側よりも吸水性ポリマー側の目付量の方が大きくなるようにするのが好ましい。繊維質基材側に目付量の大きいフラッフパルプ層を配置すると、吸収されるべき水性液体は、親水性のフラッフパルプの層を通過して吸水材に到達するので、吸収の主体となる吸水材での吸収が遅くなる。また、吸水性ポリマー粒子に吸収されている水と異なり、フラッフパルプに吸収されている水は放出され易いので、吸水後の吸水性物品に圧力が加わると、水が搾り出され易い。

#### <添加剤>

吸水性ポリマー、吸水性複合体、あるいは吸水性物品には、目的とする用途に応じて所望の機能を付与するために各種の添加剤を加えることができる。これら添加剤としては、吸収する液体によるポリマー分解、変質を防止する安定剤、抗



菌剤、消臭剤、脱臭剤、芳香剤、発泡剤等を挙げることができる。

このうち吸収する液体によるポリマー分解、変質を防止する安定剤としては排泄物（即ち人尿、糞便）、体液（人血、経血、分泌液等の体液）による吸水性樹脂の分解、変質を防止する安定剤が挙げられる。特開昭63-118375号公報にはポリマー中に含酸素還元性無機塩及び／又は有機酸化防止剤を含有させる方法、特開昭63-153060号公報には酸化剤を含有させる方法、特開昭63-127754号公報には酸化防止剤を含有させる方法、特開昭63-272349号公報には硫黄含有還元剤を含有させる方法、特開昭63-146964号公報には金属キレート剤を含有させる方法、特開昭63-15266号公報にはラジカル連鎖禁止剤を含有させる方法、特開平1-275661号公報にはホスフィン酸基またはホスホン酸基含有アミン化合物またはその塩を含有させる方法、特開昭64-29257号公報には多価金属酸化物を含有させる方法、特開平2-255804号公報、特開平3-179008号公報には重合時水溶性連鎖移動剤を共存させる方法等が提案されている。また、特開平6-306202号公報、特開平7-53884号公報、特開平7-62252号公報、特開平7-113048号公報、特開平7-145326号公報、特開平7-145263号公報、特開平7-228788号公報、特開平7-228790号公報に記載される材料および方法を使用することもできる。具体的にはたとえばシュウ酸チタン酸カリウム、タンニン酸、酸化チタン、ホスフィン酸アミン（またはその塩）、ホスホン酸アミン（またはその塩）、金属キレート等挙げられる。このうち特に人尿、人血、経血に対する安定剤をそれぞれ人尿安定剤、人血安定剤、経血安定剤と呼ぶことがある。

吸収した液による腐敗を防止するためには抗菌剤が用いられる。抗菌剤として例えば、「殺菌・抗菌技術の新展開」17～80頁（東レリサーチセンター（1994））、「抗菌・抗カビ剤の検査・評価法と製品設計」128～344頁（エヌ・ティー・エス（1997））、特許第2760814号公報、特開昭39-179114号公報、特開昭56-31425号公報、特開昭57-25813号公報、

特開昭59-189854号公報、特開昭59-105448号公報、特開昭60-158861号公報、特開昭61-181532号公報、特開昭63-135501号公報、特開昭63-139556号公報、特開昭63-156540号公報、特開昭64-5546号公報、特開昭64-5547号公報、特開平1-153748号公報、特開平1-221242号公報、特開平2-253847号公報、特開平3-59075号公報、特開平3-103254号公報、特開平3-221141号公報、特開平4-11948号公報、特開平4-92664号公報、特開平4-138165号公報、特開平4-266947号公報、特開平5-9344号公報、特開平5-68694号公報、特開平5-161671号公報、特開平5-179053号公報、特開平5-269164号公報、特開平7-165981号公報に紹介されているものを適宜選択できる。

例えばアルキルビリジニウム塩、塩化ベンザルコニウム、グルコン酸クロルヘキシジン、ビリジオン亜鉛、銀系無機粉体等が挙げられる。四級窒素系の抗細菌試薬の代表的な例としては、メチルベンズエトニウムクロライド (methylbenzethonium chloride)、ベンズアルコニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド及びヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイドを挙げることができる。ヘテロ環四級窒素系の抗細菌試薬としては、ドデシルビリジニウムクロライド、テトラデシルビリジニウムクロライド、セチルビリジニウムクロライド (CPC)、テトラデシル-4-エチルビリジニウムクロライド及びテトラデシル-4-メチルビリジニウムクロライドを挙げることができる。

他の好ましい抗細菌試薬として、ビス-ビグアニド類を挙げることができる。このビス-ビグアニド類は、また抗細菌試薬としても知られている。これらは、例えば、米国特許第2,684,924号、同2,990,425号、同第2,830,006号及び同第2,863,019号に詳細に記載されている。最も好ましいビス-ビグアニドとしては、1,6-ビス(4-クロロフェニル)ジグアニドヘキサンであり、クロロヘキシジン (chlorhexidine) 及びその水溶性塩として知られているものである。特に好まし

いのは、クロロヘキシジンの塩酸塩、酢酸塩及びグルコン酸塩である。

他のいくつかのタイプの抗細菌試薬も有用である。例えば、カルバニリド (carbanilide) 類、置換フェノール、金属化合物及び界面活性剤の希土類塩を例示することができる。カルバニリドとしては、3,4,4'-トリクロロカルバニリド (TCC, トリクロカルバン) 及び3-(トリフルオロメチル-4,4'-ジクロロカルバニリド (IRGASAN) が含まれる。置換フェノールとしては、5-クロロ-2-(2,4-ジクロロフェノキシ) フェノール (IRGASAN DP-300) を挙げることができる。金属化合物としては、黒鉛及びすずの塩、例えば塩化亜鉛、硫化亜鉛及び塩化すずが含まれる。界面活性剤の希土類塩は、欧州特許公開第10819号に開示されている。このタイプの希土類塩としては、直鎖のC10~18アルキルベンゼンスルホン酸塩のランタン塩などを例示することができる。

また、吸収した液の不快な臭気を防止あるいは緩和するものとして消臭剤、脱臭剤、芳香剤が用いられる。消臭剤、脱臭剤、芳香剤は例えば「新しい消臭・脱臭剤と技術と展望」38から20頁 (東レリサーチセンター (1994))、特開昭59-105448号公報、特開昭60-158861号公報、特開昭61-181532号公報、特開平1-153748号公報、特開平1-221242号公報、特開平1-265956号公報、特開平2-41155号公報、特開平2-253847号公報、特開平3-103254号公報、特開平5-269164号公報、特開平5-277143号公報に紹介されているものを適宜選択できる。具体的には消臭剤、脱臭剤としては鉄錯体、茶抽出成分、活性炭が挙げられる。芳香剤としては例えば香料系 (シトラール、シンナミックアルデヒド、ヘリオトピン、カンファ、ボルニルアセテート) 木酢液、パラジクロルベンゼン、界面活性剤、高級アルコール、テルペン系化合物 (リモネン、ピネン、カンファ、ボルネオール、ユカリプトール、オイゲノール) が挙げられる。

また吸水性樹脂の吸水性能向上のために多孔化、広表面積化のために発泡剤、発泡助剤を併用できる。発泡剤、発泡助剤としては例えば「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社、1989、259~267頁) に紹介されて

いるものを適宜選択できる。例えば重炭酸ナトリウム、ニトロソ化合物、アゾ化合物、スルフォニル・ヒドラジド等が挙げられる。

これらの添加剤は吸水性樹脂、吸水性複合体、および吸水性物品の製造各工程で目的、作用機構に応じ適宜加えられる。例えば発泡剤は吸水性樹脂の製造工程では即ち重合工程前乃至重合工程途中で添加が適当である。人尿安定剤、人血安定剤、抗菌剤、消臭剤、芳香剤は吸水性樹脂製造工程、吸水性複合体製造工程、吸水性物品製造工程の各工程で添加可能である。もちろん予め繊維質基材に施すことも可能である。

#### 実施例

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

##### (実施例 1)

80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水6.4重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて溶液Aを調製した。溶液Aのモノマー濃度は60重量%、中和度は50モル%であった。

これとは別に80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液57.3重量部、水9.9重量部、架橋剤(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて溶液Bを調製した。溶液Bのモノマー濃度、中和度は溶液Aと同じであった。

調製した溶液Aと溶液Bを、図1に示したノズルを用いて混合した。図1のノズルの内径は0.13mmであり、各溶液用のノズルは5本ずつ1cm間隔で配

置されている。ノズルから流出する溶液Aと溶液Bとの交差角度は30度、ノズル先端の距離は4mmに調節した。溶液Aおよび溶液Bはそれぞれ液温を40℃に加熱して、それぞれ流速5m/秒となるようにポンプで供給した。

溶液Aおよび溶液Bは、それぞれのノズル対のノズルを出たところで合流し、それぞれ約10mmほど液柱を形成した後、液滴となって重合を進行させながら気相中（空气中、温度50℃）を落下した。液滴の一部は気相中で衝突して凝集粒状体を形成し、ノズルの先端より下方3mに設置したポリエステル製不織布基材（目付量：30g/m<sup>2</sup>）上に落下し、該基材上で重合を完了させた。また、同時に液滴の一部は該基材上に落下し、基材上で凝集粒状体を形成後、該基材上で重合を完了させた。このようにして吸水性ポリマーは該基材上に担持された。担持されたポリマーの含水率が5%になるまで乾燥し、ポリマー担持量200g/m<sup>2</sup>の吸水性複合体Aを得た。

この吸水性複合体Aの光学顕微鏡写真を図2～4に示す。

#### （実施例2）

実施例1で用いた溶液Aの代わりに80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水2.0重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と更に酸化剤として30重量%の過酸化水素水溶液5.0重量部を加えて調製した溶液を用い、実施例1で用いた溶液Bの代わりに80重量%のアクリル酸水溶液125重量部に、48.5重量%の水酸化カリウム80.4重量部、水5.5重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15重量部と更に還元剤としてL-アスコルビン酸1.5重量部を加えて調製した溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Bを得た。

#### （実施例3）

実施例1で用いたポリエステル製不織布基材に代えてポリプロピレン／ポリエチレン製不織布基材（目付量：100g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って、吸水性複合体Cを得た。

## (実施例 4)

実施例 1 で用いたポリエステル製不織布基材に代えてレーヨン製不織布基材（目付量：50 g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は実施例 1 と同様な操作を行って、吸水性複合体 D を得た。

## (実施例 5)

実施例 1 で得た乾燥前の吸水性複合体 A（ポリマーの含水率：20%）に 1000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射した後、担持されたポリマーの含水率が 5% になるまで乾燥することによって、吸水性複合体 E を得た。

## (実施例 6)

実施例 1 で用いた溶液 A および溶液 B 用のノズルの内径を 0.20 mm に変えた以外は実施例 1 と同様な操作を行って、吸収性複合体 F を得た。

## (実施例 7)

実施例 1 で用いた溶液 A の代わりに 80 重量%のアクリル酸水溶液 100 重量部に、無水マレイン酸 27.4 重量部、48.5 重量%の水酸化ナトリウム 68.9 重量部、水 18.0 重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15 重量部と酸化剤として 30 重量%の過酸化水素水溶液 5.0 重量部を加えて調製した溶液を用い、実施例 1 で用いた溶液 B の代わりに 80 重量%のアクリル酸水溶液 100 重量部に、無水マレイン酸 27.4 重量部、48.5 重量%の水酸化ナトリウム 68.9 重量部、水 21.5 重量部、架橋剤（N,N'-メチレンビスアクリルアミド）0.15 重量部と還元剤として L-アスコルビン酸 1.5 重量部を加えて調製した溶液を用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、吸収性複合体 G を得た。

## (実施例 8)

実施例 1 で得られた吸水性複合体 A に 5%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液をスプレーノズルにて散布し、ポリマーに含浸させた後、ポリマーの含水率が 5% になるまで乾燥して、吸水性複合体 H を得た。

## (実施例 9)

実施例 1 においてポリマー担持量を  $100 \text{ g/m}^2$  に変えた以外は実施例 1 と同様の操作を行って、吸収性複合体 I を得た。

## (比較例 1)

実施例 1 で調製した溶液 A を液温  $40^\circ\text{C}$  に加温し、内径  $0.13 \text{ mm}$  のノズルを使用して、流速  $5 \text{ m/秒}$  になるようにポンプで供給した。

溶液 A はノズル先端から、液柱を形成した後、液滴となって気相中（空気中、 $50^\circ\text{C}$ ）を落下した。この液滴をノズルの先端より下方  $3 \text{ m}$  に設置したポリエステル製不織布基材（目付量： $30 \text{ g/m}^2$ ）上に受け、更に、実施例 1 で調製した溶液 B を溶液 A と同じ操作で散布した。

基材上で溶液 A と溶液 B が反応し、重合が進行して吸水性ポリマーが形成された。これを含水率が  $5\%$  になるまで乾燥して、ポリマー担持量  $200 \text{ g/m}^2$  の吸水性複合体 J を得た。

この吸水性複合体 J の光学顕微鏡写真を図 5 に示す。写真中のスケールは  $1.5 \text{ mm}$  である。

## (比較例 2)

実施例 1 においてポリエステル製不織布基材をノズルの先端より下方  $20 \text{ cm}$  に置いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、基材上で重合が進行し、凝集粒状体が形成しないままの吸水性複合体 L を得た。

## (比較例 3)

実施例 1 においてポリエステル製不織布基材をノズルの先端より下方  $5 \text{ m}$  に置いた以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、基材上にほぼ重合の完了した凝集粒状体が落下した吸水性複合体 M を得た。

## (比較例 4)

特開平 9-67403 号公報の実施例 1 に記載される方法により吸水性複合体 N を得た。

この吸水性複合体 N の光学顕微鏡写真を図 6 に示す。写真中のスケールは  $50$

0  $\mu\text{m}$ である。

(比較例5)

特開平9-239912号公報の実施例1に記載される方法により吸水性複合体Pを得た。

(試験例)

実施例1～9および比較例1～5で得た各吸水性複合体について、以下の方法により測定と試験を行った。

(1) ポリマーが凝集粒状体となっている比率

吸水性複合体の複数箇所の走査型顕微鏡写真(SEM写真)を撮影後、任意に100個の粒子を選定して凝集の有無を判定した。凝集粒状体の密度は均一と仮定して、ポリマーが凝集粒状体となっている比率を計算した。

(2) 凝集粒状体の平均粒径

吸水性複合体の複数箇所のSEM写真を撮影後、任意に100個の粒子を選定して粒子径を計測し、測定値の平均を求めた。

(3) 残留未反応重合性単量体濃度

吸水性複合体0.5gを精秤し、これを2リットルビーカー中のイオン交換水1リットルに添加し、約10時間攪拌しながら十分に膨潤させた。膨潤後のポリマーゲルを200メッシュ篩で濾別し、濾過液を高速液体クロマトグラフィーにて分析した。別に既知の濃度を示す単量体標準液を作っておき、これにより検量線を作って絶対濃度を求めた。

(4) 吸水性ポリマーの繊維質基材への担持強度

吸水性複合体の60mm×300mm(厚さ:0.5～20mm)のシート状試料を生理食塩水で飽和吸水させたのち、ストーンテーブル上に置き、この試料上で直径105mm、幅60mm、重さ4kgのローラーを10cm/秒の速さで5往復させたときに、試料から脱落した吸水性ポリマーの乾燥後の重量を秤量して、下式で表した担持率Aで評価した。担持率が60%以上のものは、実用上の担持強度を有するため好ましく、更に70%以上のものがより好ましい。



$$A (\%) = [(W0 - w) / W0] \times 100$$

式中、W0は試料中の吸水性ポリマーの乾燥重量、wは脱落した吸水性ポリマーの乾燥重量を示す。

#### (5) 生理食塩水吸水能

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れ、約4時間放置して生理食塩水によってポリマーを十分に膨潤させた。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、下記式に従って生理食塩水吸水能Bを算出し、担持されている吸水性ポリマーの吸水能を評価した。

$$B = (W1 - W2) / W3$$

式中、W1は吸水後の吸水性複合体の重量、W2は吸水後の基材単体の重量、W3は吸水性複合体に担持されている吸水性ポリマーの重量を示す。

#### (6) 吸水速度

300mlのビーカーに吸水性複合体を約1.0gおよび濃度0.9%の生理食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れ、5分間放置して生理食塩水によってポリマーを膨潤させた。次いで、100メッシュ篩で水切りをした後、上記式に従って生理食塩水吸水能Bを算出し、これを吸水速度として担持されている吸水性ポリマーの吸水速度を評価した。

#### (7) 基材上への落下時の重合率

基材を置く位置にメタノールの液面が位置するように秤量したメタノールが入ったビーカーを設置し、重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、メタノールが入ったビーカー中へ重合途中の凝集粒状体が落下するようにした。メタノール中のモノマー量を液体クロマトグラフィーで測定した。また、メタノール中のポリマーを130℃で3時間減圧乾燥した後、重量を測定した。それぞれの重量から以下の式により重合率を計算した (Mpはポリマー重量、Mmはモノマー重量)。

$$\text{重合率} = M_p / (M_m + M_p) \times 100$$

### (8) 周波数強度比

凝集粒状体について、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S 2 4 0 0 型）を用いて倍率 1 6 0 倍または 3 0 0 倍の写真を得た。これらの写真の粒子輪郭をシャープペンシル（HB、0.5 mm 径）でトレーシングペーパーに忠実にトレースし、得られたトレース像をさらに 2 分の 1 に縮小したものを画像解析の原画とした。つぎにスキャナー（キャノン製 Cano Scan 3 0 0 型）を用いて分解能 7 5 d p i で画像を取り込んだ。このときの取り込み画像における計測長の分解能は  $2.3 \mu\text{m}$ （8 0 倍）または  $1.25 \mu\text{m}$ （1 5 0 倍）であった。さらに取り込んだ輪郭画像の内側を塗りつぶした後（例えば市販のソフト Adobe Photo shop 及び NIH image が使用できる）、テキストファイルに変換した。

輪郭を含む内部を塗りつぶした図形を 2 値図形（0, 1）とし、重心（G x, y）を求めた。対象黒画素の上下左右の 4 画素が全て” 1 ”であれば図形内部の画素として、輪郭（図形境界線の閉曲線）を求めた。次に輪郭を構成する黒画素を連続にトレースし、m 個のデータからなる輪郭線の座標配列（Y i, X i）を求めた。

重心から輪郭線を構成する画素までの距離を輪郭線座標配列全てについて求め、次に重心からの距離を規格化した。規格化は重心からの距離をその平均距離で除し、” 1 ”を減じ、規格化距離とした。

$$\text{規格化距離} = (\text{重心からの距離} / \text{平均距離}) - 1$$

規格化距離の周波数解析を行う前に、それぞれの粒子でデータ点数が異なるので、データ点数を 5 1 2 点に規格化した。m 個の規格化距離のデータから 5 1 2 個のデータに変換するために、得たいデータを挟む 2 点のデータを用いて補間した。

5 1 2 個のデータ配列になった規格化距離をフーリエ変換し、パワースペクトルを求めた。パワースペクトルを低周波数側から高周波にかけて積分し、パワースペクトルの積分値を得た。

図形の特徴を定義するため、パワースペクトルの積分値で周波数 5 の積分値（I

$p w, 5$ ) と周波数 20 の積分値 ( $I p w, 20$ ) の比を周波数強度比とした。周波数強度比は楕円の様な図形では大きく (低周波成分が多い図形)、輪郭線が複雑な場合 (高周波成分が多い図形) は小さな値となる。

$$\text{周波数強度比} = (I p w, 5) / (I p w, 20)$$

#### (9) 偏角解析による偏角

輪郭の座標配列 ( $Y_i, X_i$ ) から偏角の変化分 ( $\Delta \theta$ ) を求めた。偏角の変化分は次式によって定義する。即ち、 $i$  番目の輪郭データの偏角の変化分 ( $\Delta \theta_i$ ) は  $i$  番目のデータ ( $X_i, Y_i$ ) と  $i$  番目のデータより  $n$  個前方のデータ ( $X_{i+n}, Y_{i+n}$ ) を結ぶベクトルと、 $i$  番目のデータより  $n$  個後方のデータ ( $X_{i-n}, Y_{i-n}$ ) と  $i$  番目のデータ ( $X_i, Y_i$ ) とを結ぶベクトルの方向変化であり、同一方向であれば偏角の変化角は 0 度である。なお、変化方向は右、左を区別していない。

$$\Delta \theta_i = (\tan^{-1}(Y_{i+n} - Y_i) / (X_{i+n} - X_i) - \tan^{-1}(Y_i - Y_{i-n}) / (X_i - X_{i-n})) \times 180 / \pi$$

$n=1$  の場合は、最小変化角度が 45 度 ( $\pi/4$  ラジアン) なのでステップ幅が大きすぎ、デジタル化誤差の影響を受けやすいため、 $n=5$  として計算した。偏角の変化分平均角度は次式で求めた。

$$\text{偏角の変化分平均角度} = (\sum \Delta \theta_i - 360 \times n) / \text{データ数}(m)$$

ここで、式中の補正項 “ $360 \times n$ ” は円の場合でも偏角の変化分の合計が 360 度となるので補正した。 $n$  は全てのデータについて合計を求めたので、結果的には  $n$  回偏角の変化分を合計したことになるための補正である。

偏角の変化分平均角度は粒子輪郭線の複雑さを定義する値であり、輪郭に凹凸が多い複雑な形状では大きな値となる。

尚、これらのデータ処理では座標データが輪郭線で閉曲線である特徴から、座標配列 ( $X_1, Y_1$ ) と ( $X_m, Y_m$ ) は連続していることを考慮して計算を行った。また、数値化は無作為に選択した 3 個以上の粒子の平均値を用いた。

### (10) 最長径と最短径の比

凝集粒状体の画像処理図から、凝集粒状体の最長径と最短径を求めた。ここでいう最長径と最短径は、凝集粒状体の径として最長の距離と最短の距離を指すものであり、最長径と最短径は必ずしも直交しない。最長径と最短径の比は、最長径を最短径で除することにより求めた。最長径と最短径の比が1.2未満である場合は、凝集粒状構造とはいえない形状である。

これらの測定および試験結果をまとめて以下の表に示す。

表 1

実施例／比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
吸水性複合体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M	N	P
ポリマーが凝集粒状体 となっている比率(%)	85	80	85	83	86	79	75	86	72	3	8	68	0	95
凝集粒状体の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	550	600	500	520	530	750	460	550	460	粒子形 成小	粒子形 成小	450	200	500
生理食塩水吸水能 ( $\text{g/g}$ )	40	35	37	41	38	34	30	37	43	20	22	44	35	35
吸水速度 ( $\text{g/g}$ )	30	27	36	29	32	25	20	32	34	10	11	35	23	25
残留未反応重合性単量 体濃度 (ppm)	150	170	140	160	60	180	190	130	180	2000	350	90	200	200
吸水性ポリマーゲルの 繊維質基材への担持強 度 (%)	80	78	75	83	83	82	74	82	84	92	87	15	85	94
基材上への落下時の重 合率 (%)	82	90	82	82	82	75	60	82	82	0	0	99	15	—
周波数強度比	0.75	0.69	0.73	0.74	0.73	0.62	0.8	0.74	0.77	0.7	0.68	0.88	0.74	0.58
偏 角	18	14	19	20	18	21	13	21	16	4	6	9	8	11
最長径／最短径	1.8	1.8	1.3	1.8	1.7	1.5	1.3	1.6	1.3	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3

## (実施例 10)

水酸化ナトリウムで60%中和したアクリル酸に、N，N'-メチレンビスアクリルアミドをアクリル酸に対して0.07モル%（中和前基準）となるように添加した部分中和したアクリル酸水溶液（モノマー濃度50重量%）237.4重量部に、30重量%過酸化水素水溶液9重量部を加えた溶液Aを調製した。また、同じアクリル酸水溶液237.4重量部にL-アスコルビン酸1.0重量部を加えた溶液Bを調製した。調製した溶液Aと溶液Bとを、床面にポリエステル不織布（繊維径25～30 $\mu$ m、目付量35g/m<sup>2</sup>）が載置してある重合室の上部に、床面から3mの高さに相対向するように配置されているそれぞれのノズル（内径0.1mm）から5m/秒で流出させた。両液を空中で衝突させて液滴を形成させ、40～50℃の雰囲気中を重合しつつ繊維質基材である不織布上に落下させた。次いで重合途上の粒子が付着した不織布を重合室から取出し、加熱して重合を完了させることにより吸水性複合体Qを得た。得られた吸水性複合体Qの吸水性ポリマー粒子の含有量は200g/m<sup>2</sup>であった。ポリマー粒子の粒径は、一次粒子が100～600 $\mu$ mであり、一次粒子が凝集した凝集粒状体の粒径は300～3000 $\mu$ mであった。なお凝集粒状体の占める比率は約90%以上であった。

調製した吸水性複合体Qと比較例4で調製した吸水性複合体Nを吸収材として用いて、6種類の吸水性物品（おむつ）を製造した。吸水性物品の構造は、図7（a）～（e）の中から表2で特定される構造を選択した。吸水面は図の上面になるように製造した。各構造は、ポリエチレンフィルム16（目付量20g/m<sup>2</sup>）、フラッフパルプ層13（目付量110.5g/m<sup>2</sup>）、吸水性ポリマー粒子15を繊維質基材14に固定化した吸水材、ティッシュ紙12（目付量18g/m<sup>2</sup>）及びポリエステル繊維の不織布11（目付量30g/m<sup>2</sup>）からなる。ただし、図7（e）の構造は、繊維質基材の片面にのみ吸水性ポリマー粒子が結着している吸水材の代りに、フラッフパルプ中に吸水性ポリマー粒子を均一になるように分散させたパルプミックスを用いた。パルプミックスは、不織布に付着させなかった

以外は上記と同様にして得た吸水性ポリマー粒子と上述のフラッフパルプとを、吸水性ポリマーが  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、パルプが  $256 \text{ g}/\text{m}^2$  となるように組合せて作成した。

製造した各おむつについて人工尿の吸収速度及び加圧による人工尿の放出量を以下の方法で測定した。中央に内径  $40 \text{ mm}$  の上方が開放された円筒が取付けられており、かつ円筒で囲まれた部分に、直径  $5 \text{ mm}$  の  $7$  箇の貫通孔がほぼ等間隔となるように設けられているアクリル板 ( $100 \times 100 \times 10 \text{ mm}$ 、全重量  $150 \text{ g}$ ) を、製造した各おむつ ( $180 \times 180 \text{ mm}$ ) の中央に載せ、更にこれに直径  $100 \text{ mm}$  で中央部に直径  $45 \text{ mm}$  の穴のある円板 ( $500 \text{ g}$ ) を円筒に挿通して載せた。円筒に人工尿を  $25 \text{ ml}$  入れ、これが吸収されるまでの時間をストップウォッチで測定した。10分後に円板及びアクリル板を取除き、濾紙 (ADVANTEC No. 424,  $100 \times 100 \text{ mm}$ 、東洋濾紙社製品) を20枚重ねたものを、おむつの上のアクリル板と同じ位置にのせ、更に濾紙上に  $4 \text{ kg}$  の重りをのせた。5分後に重りを取除き、濾紙の重量を測定して濾紙に吸収された人工尿量を測定した。上記の測定を3回反復した。結果を以下の表に示す。なお吸水速度の単位は秒、放出水量の単位は  $\text{g}$  である。

表 2

試 料	吸水性 複合体	構 造	第 1 回		第 2 回		第 3 回		合 計	
			吸水速度	放出水量	吸水速度	放出水量	吸水速度	放出水量	吸水速度	放出水量
1	Q	a	5.7	2.0	80.0	4.5	122.6	6.9	208.3	13.4
2	Q	b	4.8	5.0	12.2	5.0	22.9	6.0	39.9	16.0
3	Q	c	4.2	1.9	7.1	1.9	8.8	4.1	20.1	7.9
4	Q	d	5.3	10.3	11.8	9.8	18.5	10.7	35.6	30.8
5	Q	e	6.0	0.2	38.1	4.8	56.0	12.7	100.1	17.7
6	N	c	4.9	1.2	10.3	4.9	14.0	7.1	29.2	13.2



試料 1 と試料 2 の結果を対比すると、吸水性樹脂粒子面を吸水面とする試料 1 のおむつは、繊維質基材面を吸水面とする本発明に係る試料 2 のおむつに比較して、第 2 回目及び第 3 回目の吸水速度が著しく遅くなっている。また本発明に係るおむつでも、フラッフパルプ層が吸水性樹脂粒子側に配置されている試料 3 のものの方が、フラッフパルプ層が繊維質基材側に配置されている試料 4 のものよりも吸収速度及び放出水量のいずれにおいても優れている。試料 5 は従来のおむつであり、第 2 回目及び第 3 回目の吸水速度が遅くなっている。

また、上記で製造した試料 2 のおむつと試料 5 のおむつとについて、おむつをこするように作用する力が反復して加わったときの、おむつの吸水性樹脂粒子の移動量を測定した。測定は振とう台上に、吸水性樹脂の 50 重量倍の水を吸収させた  $180 \times 180$  mm のおむつをのせ、その上に、 $120 \times 120$  mm のアクリル板を半円形に湾曲させたものを、半円形の外側の中央部がおむつの中心と一致するようにのせた。半円形の内側の中央部には、おもりを支持する挿入部が設けられており、ここに  $100 \times 100$  mm の板の中央部に支柱を取付けた T 字状のおもり (3 kg) の支柱をゆるく挿入した。振とう台が左右に振とうすると、おもりは支柱を中心にして左右に傾き、それによりアクリル板がおむつをこするように左右に移動する。振とう台を 80 往復/分で 5 分間振とうしたのち、おむつの中央部を  $100 \times 100$  mm の大きさに切り取り、吸水性樹脂粒子の減少割合を測定した。その結果、試料 2 のおむつでは吸水性樹脂の減少割合は 15% であったが、試料 5 のおむつでは約 2 倍の 29% であった。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の吸水性複合体は、高吸水性ポリマーの大部分が適度な凝集粒状体となっており、繊維質基材に安定性よく固定化されている。しかも、吸水性に優れ、吸水速度が大きく、吸水した後の膨潤ゲルの固定性にも優れている。また、本発明の製造方法によれば、このような優れた性能を示す吸水性複合体を、簡便に且つ安価に製造することができ、しかも残存モノマーが少ない。このため、本発明

の吸水性複合体や本発明の製造方法により製造した吸水性複合体を用いた吸水性物品は、利用価値が極めて高く有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 繊維質基材に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水性複合体であって、該吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径  $50 \sim 1000 \mu\text{m}$  の一次粒子から構成され、該一次粒子の30重量%以上がほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した、下記の条件を満たす形状を有する凝集粒状体を構成しており、且つ該凝集粒状体の構成粒子の一部は繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性複合体。

平均粒子径(D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu\text{m}$

偏角解析による偏角( $\theta$ )  $10 \leq \theta \leq 25$

周波数解析の5Hz/20Hz強度比(k)  $0.6 \leq k \leq 0.9$

凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$

2. 前記吸水性ポリマー粒子の50重量%以上が、前記凝集粒状体を構成している請求項1記載の吸水性複合体。

3. 前記吸水性ポリマー粒子の80重量%以上が、前記凝集粒状体を構成している請求項1記載の吸水性複合体。

4. 前記繊維質基材が、合成繊維、天然繊維、半合成繊維及び無機繊維から選択される1種又は2種以上からなる請求項1～3のいずれか1項記載の吸水性複合体。

5. 前記凝集粒状体が、レドックス系重合開始剤によりエチレン性不飽和モノマー水溶液を液滴状で重合させることにより形成されたものである請求項1～4のいずれか1項に記載の吸水性複合体。

6. 吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレドックス系重合開始剤とを混合することにより重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化することにより得られる請求項1～5のいずれか1項に記載

の吸水性複合体。

7. 吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレドックス系重合開始剤とを混合することにより重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化することを特徴とする吸水性複合体の製造方法。

8. 前記繊維質基材に接した時点における前記重合性モノマーの重合率が20～97%である請求項7に記載の吸水性複合体の製造方法。

9. 前記反応混合物の液滴を、レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤と重合性モノマー水溶液を含む第1液と、レドックス系重合開始剤を構成する還元剤と重合性モノマー水溶液を含む第2液とを気相中で混合することにより形成する請求項7または8に記載の吸水性複合体の製造方法。

10. 前記混合が、前記第1液と前記第2液とを液柱状態で衝突混合するものである請求項9に記載の吸水性複合体の製造方法。

11. 前記重合性モノマーが脂肪族不飽和カルボン酸またはその塩を主成分とする請求項7～10のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造方法。

12. 前記重合性モノマーが、カルボキシル基の20モル%以上がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩に中和されているアクリル酸を主成分とする請求項7～11のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造方法。

13. 前記レドックス系重合開始剤を構成する酸化剤が過酸化水素であり、還元剤がL-アスコルビン酸またはL-アスコルビン酸アルカリ金属塩である請求項7～12のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造方法。

14. 前記繊維質基材が、合成繊維、天然繊維、半合成繊維及び無機繊維から選択される1種又は2種以上からなる請求項7～13のいずれか1項に記載の吸水性複合体の製造方法。

15. 繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水材を、該吸

水性ポリマー粒子が該繊維質基材を通して水性液体を吸収するように構成した吸水性物品であって、前記吸水性ポリマー粒子の少なくとも一部は、平均粒子径  $50 \sim 1000 \mu\text{m}$  の一次粒子から構成され、該一次粒子の  $30$  重量%以上がほぼその粒子形状を維持しつつ粒子同士が互いに結着した、下記の条件を満たす形状を有する凝集粒状体を構成しており、且つ該凝集粒状体の構成粒子の一部は前記繊維質基材に付着していないことを特徴とする吸水性物品。

平均粒子径(D)  $100 \leq D \leq 3000 \mu\text{m}$

偏角解析による偏角( $\theta$ )  $10 \leq \theta \leq 25$

周波数解析の  $5 \text{ Hz} / 20 \text{ Hz}$  強度比(k)  $0.6 \leq k \leq 0.9$

凝集粒状体の最長径(L)と最短径(l)の比  $1.2 \leq L/l \leq 15.0$

16. 繊維質基材の片面に吸水性ポリマー粒子が固定化された吸水材を、該吸水性ポリマー粒子が該繊維質基材を通して水性液体を吸収するように構成した吸水性物品であって、前記吸水性ポリマー粒子の固定化は、吸水性ポリマーを与える重合性モノマーの水溶液とレドックス系重合開始剤とを混合することにより重合を開始させた反応混合物の液滴を気相中で形成し、気相中及び／又は繊維質基材上で該液滴同士をほぼその形状を維持したまま互いに結着させて凝集粒状体とし、気相中で形成した凝集粒状体を該繊維質基材に担持させた後、該凝集粒状体の重合を繊維質基材上で完了させて凝集粒状体を繊維質基材に固定化することにより行うことを特徴とする吸水性物品。

17. 前記繊維質基材がシート状である請求項 15 または 16 に記載の吸水性物品。

18. 前記繊維質基材が不織布である請求項 17 に記載の吸水性物品。

19. 前記繊維質基材が直径  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  の繊維からなる不織布である請求項 18 に記載の吸水性物品。

20. 前記繊維質基材の目付量が  $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$  である請求項 15 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の吸水性物品。

21. 吸水性ポリマー粒子の表面が架橋されている請求項 15 ～ 20 のいずれ

か 1 項に記載の吸水性物品。

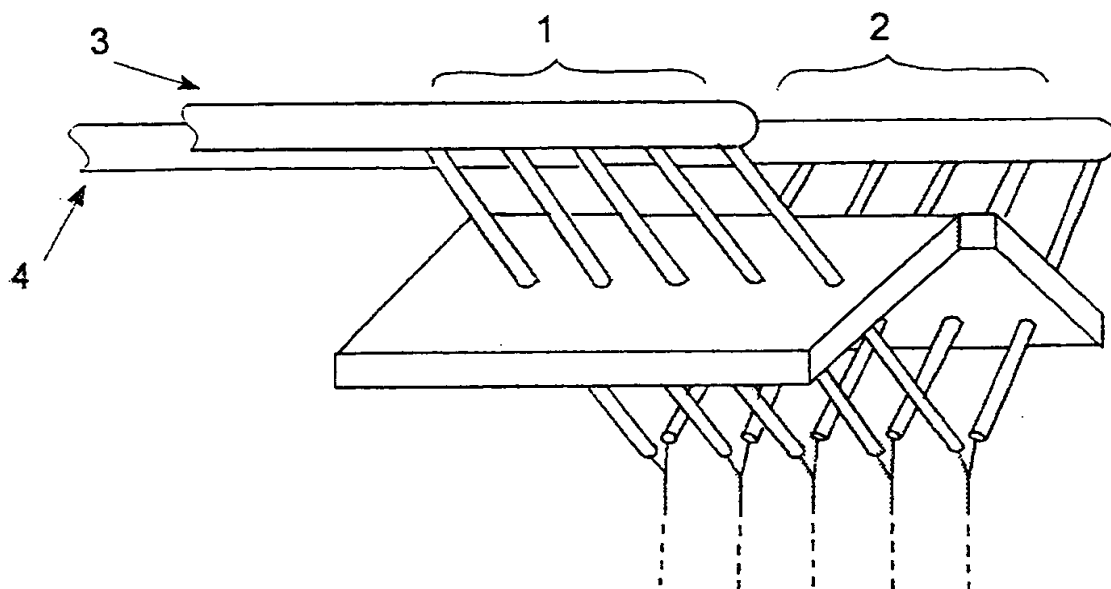
22. 前記繊維質基材上に前記吸水性ポリマー粒子が  $50 \sim 300 \text{ g/m}^2$  で固定化されている請求項 15～21 のいずれか 1 項に記載の吸水性物品。

23. 前記吸水材の吸水性ポリマー粒子側に、フラッフパルプからなる層が積層されている請求項 15～22 のいずれか 1 項に記載の吸水性物品。

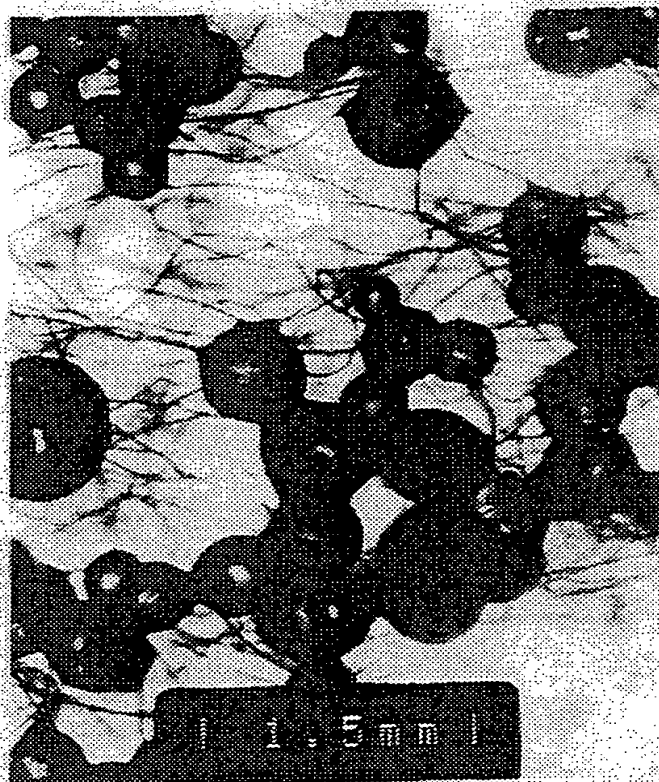
24. 前記吸水材の両面にフラッフパルプからなる層が積層されており、かつ吸水性ポリマー粒子側に積層されているフラッフパルプからなる層の目付量が、繊維質基材側に積層されているフラッフパルプからなる層の目付量よりも大きいことを特徴とする、請求項 23 に記載の吸水性物品。

25. 前記吸水材の吸水性ポリマー粒子側に積層されているフラッフパルプからなる層の目付量が  $80 \sim 250 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする、請求項 23 または 24 に記載の吸水性物品。

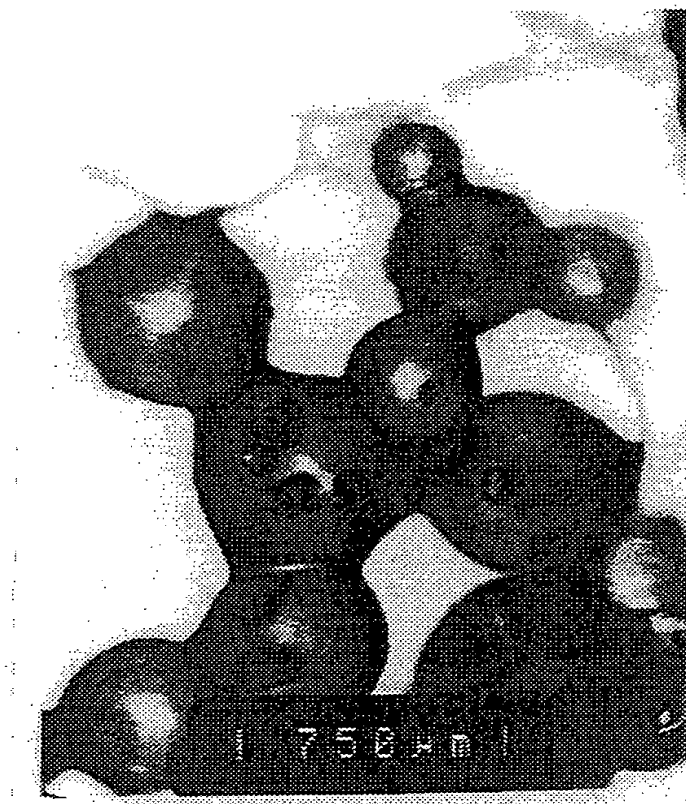
第 1 図



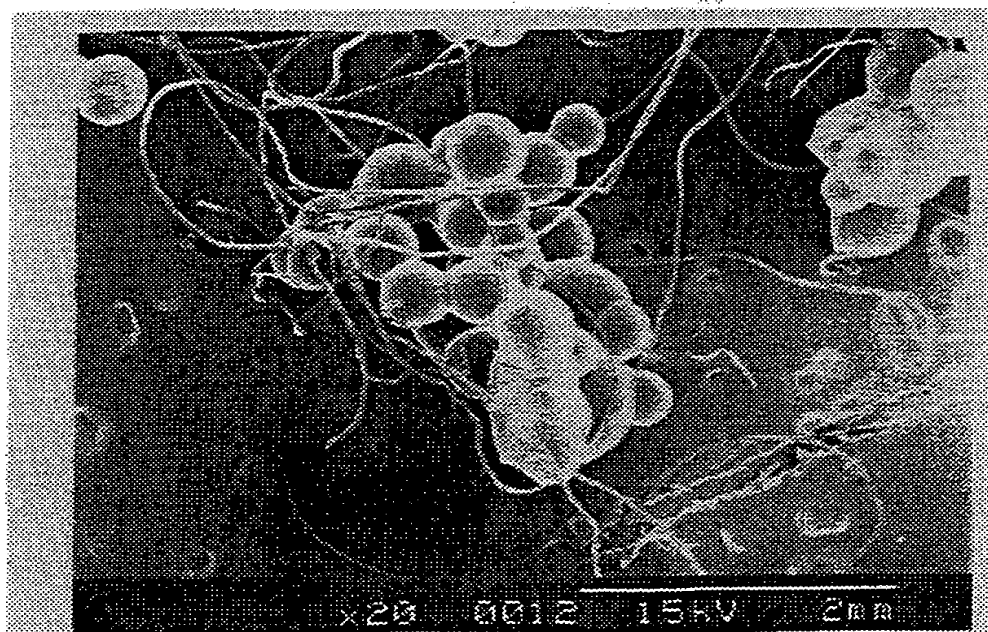
第 2 図



第3図

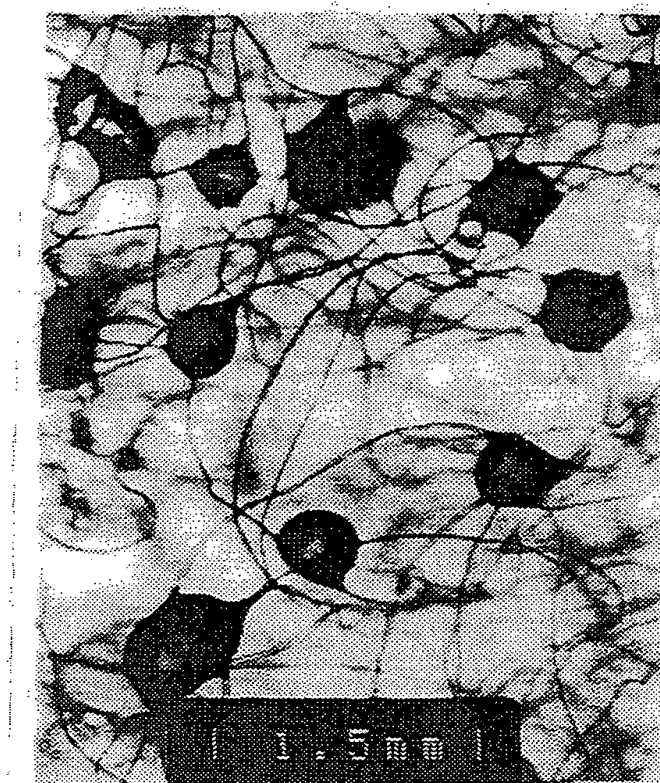


第4図

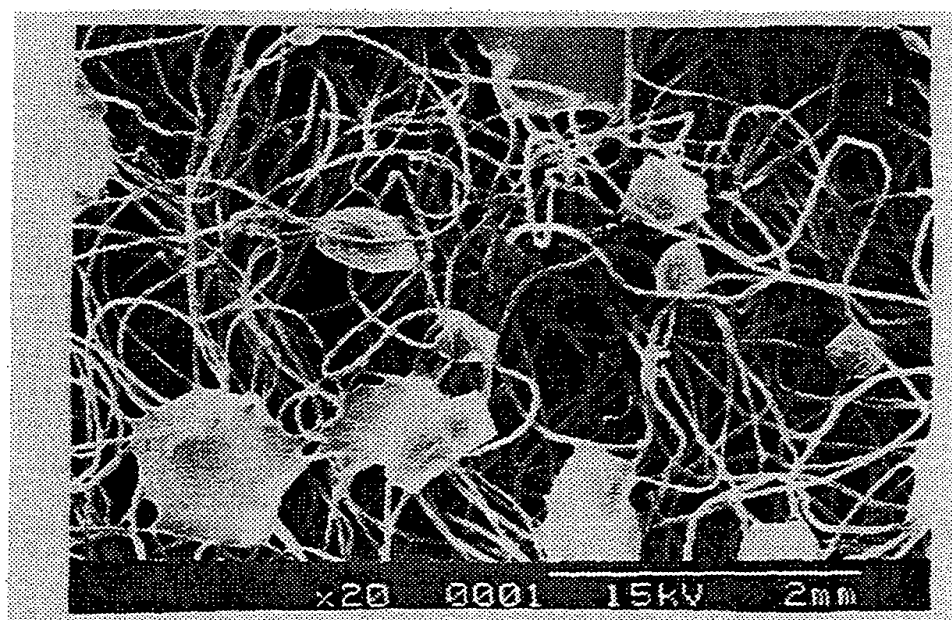




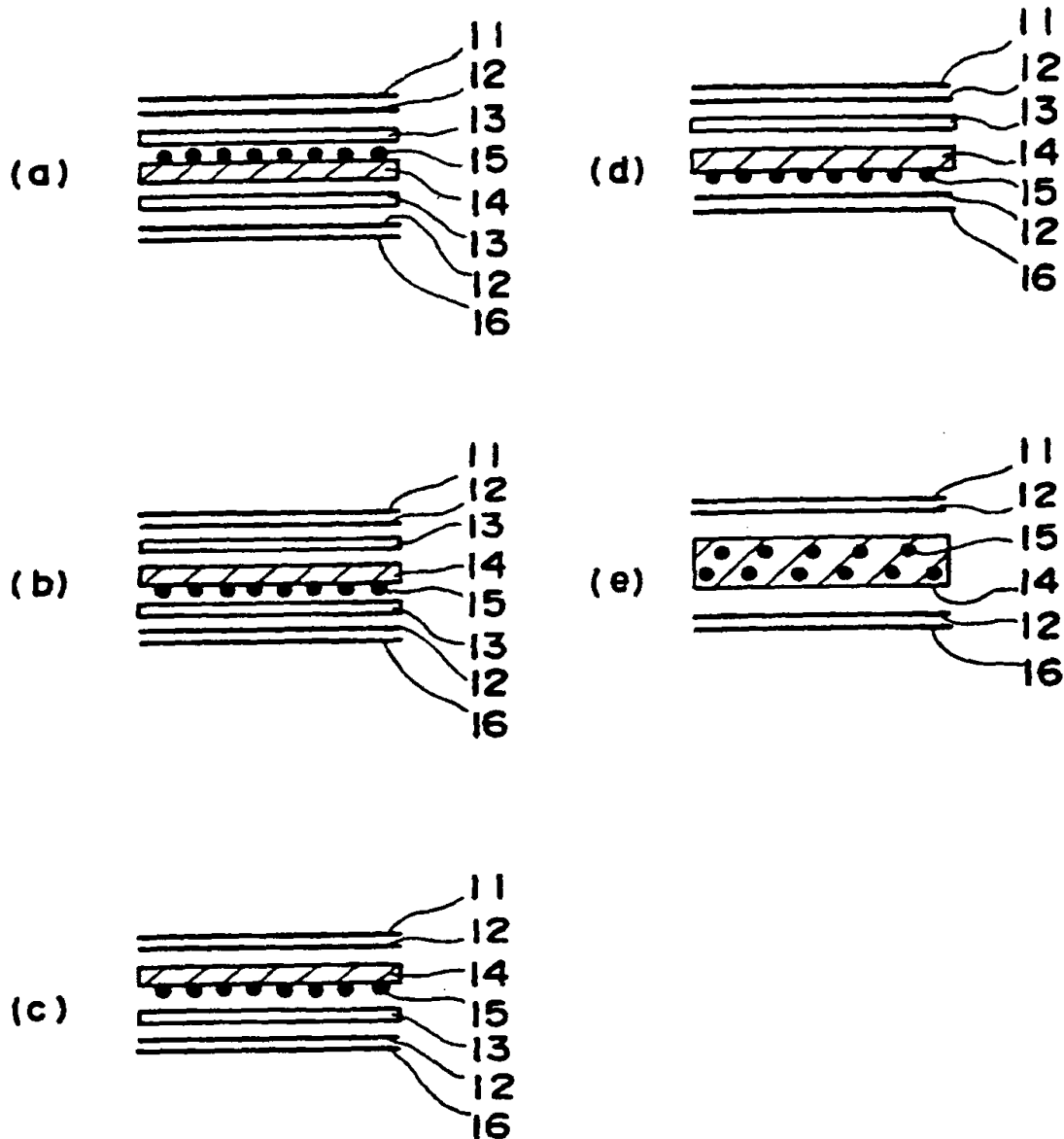
第5図



第6図



第 7 図



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06176

J1036 U.S. PTO

09/848439

05/04/01

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B5/16, B01J20/26, A61F13/53, A61L15/24  
C08F2/00, C08F4/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B32B5/00-5/32, B01J20/00-20/34, A61F13/53-13/539  
A61L15/16-15/64, C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A X	JP, 9-67403, A (三菱化学株式会社) 11. 3月. 1997 (11. 03. 97) & US, 5962068, A	1-6, 15 7-14, 16-25
A	JP, 9-239912, A (三菱化学株式会社) 16. 9月. 1997 (16. 09. 97) ファミリーなし	1-25
A	JP, 10-114556, A (三菱化学株式会社) 06. 5月. 1998 (06. 05. 98) ファミリーなし	1-25
PA	JP, 11-93073, A (花王株式会社) 06. 4月. 1999 (06. 04. 99) ファミリーなし	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 01. 00

国際調査報告の発送日

15.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06176

J1036 U.S. PTO  
09/848439

05/04/01

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B5/16, B01J20/26, A61F13/53, A61L15/24  
C08F2/00, C08F4/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B5/00-5/32, B01J20/00-20/34, A61F13/53-13/539  
A61L15/16-15/64, C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP, 9-67403, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 11 March, 1997 (11.03.97) & US, 5962068, A	1-6, 15 7-14, 16-25
A	JP, 9-239912, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 16 September, 1997 (16.09.97) (Family: none)	1-25
A	JP, 10-114556, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1998 (06.05.98) (Family: none)	1-25
PA	JP, 11-93073, A (Kao Corporation), 06 April, 1999 (06.04.99) (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 January, 2000 (28.01.00)Date of mailing of the international search report  
15 February, 2000 (15.02.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.